

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-208797

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

C08G 18/50
// (C08G 18/50
C08G101:00)

(21)Application number : 07-270943

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 19.10.1995

(72)Inventor : HORN PETER
JUNG LUDWIG
LARBIG HARALD DR
LEBKUECHER ROLF
LEHR GERHARD

(30)Priority

Priority number : 94 4437878 Priority date : 22.10.1994 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM HARDLY CAUSING FOGGING AND SPECIAL POLYOXYALKYLENE POLYOL USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a process for producing a polyurethane foam whereby multiple reactions are carried out simultaneously and the unpleasant odor emitted during foam production or by a product foam can be surely avoided.

SOLUTION: A polyurethane foam is produced by reacting a polyisocyanate, at least one polyhydroxy compd. having at least two active hydrogen atoms and a relatively high mol.wt., and if necessary a low-mol.-wt. chain extender and/or a cross-linker in the presence of a blowing agent. The polyhydroxy compd. used is a polyoxyalkylene polyol which is obtd. by alkoxylating at least one initiator selected from among N,N-bis(3-aminopropyl)ethylenediamine, tripropylenetetramine, and tetrapropylenepentamine with at least one alkylene oxide and has a hydroxyl value of 30-500.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208797

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/50	NEE			
// (C 0 8 G 18/50 101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-270943

(22) 出願日 平成7年(1995)10月19日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 3 7 8 7 8. 5

(32) 優先日 1994年10月22日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー
フェン カールーボッシューストラッセ
38

(72) 発明者 ベーター、ホルン

ドイツ、69118、ハイデルベルク、ノイエ、
シュテュッカー、15

(72) 発明者 ルートヴィヒ、ユング

ドイツ、82291、マメンドルフ、ノイエ、
ハイマート、36

(74) 代理人 弁理士 田代 丞治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 曇りの少ないポリウレタンフォームの製造法およびこれに使用される特殊なポリオキシアルキレン-ポリオール

(57) 【要約】

【課題】 多種反応を同時に遂行し、発泡工程中の、および得られたフォームの不快な臭いを確実に回避する、PUフォームの製造法を提供すること。

【解決手段】 a) ポリイソシアネートと、b) 比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物および、c) 必要に応じて低分子量連鎖延長剤および/または架橋剤とを、発泡剤の存在下に反応させ、上記b) が酸化アルキレンの使用により、N, N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、トリプロピレンテトラミンおよびテトラプロピレンペンタミンのうちの1種類以上の開始剤分子のアルコキシル化により得られる、ヒドロキシル価が30-500のポリオキシアルキレンポリオールであることを特徴とするポリウレタンフォームの製造法。

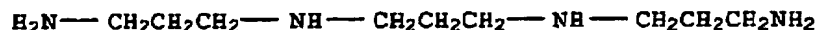
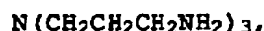
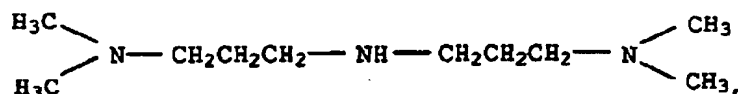
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 1 種類以上の有機ポリイソシアネートと、

b) 2 個以上の反応性水素原子を有する、1 種類以上の比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物、および

c) 必要に応じて、低分子量連鎖延長剤および/または架橋剤とを、

d) 発泡剤の存在下に反応させるポリウレタンフォームの製造法であって、上記ポリヒドロキシ化合物 (b) *



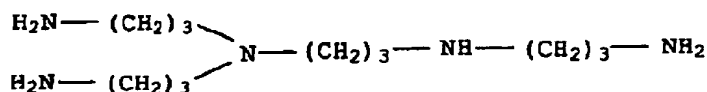
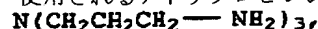
および



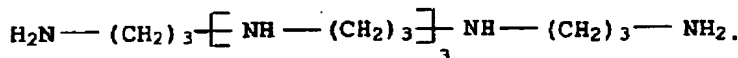
を含有する、工業用純度のトリプロピレンテトラミン混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造法。

【化 2】

【請求項 3】 使用されるテトラプロピレンペンタミン※



および



を含有する、工業用純度のテトラプロピレンペンタミン混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 4】 酸化アルキレンが、酸化エチレン、または酸化 1, 2-プロピレン、または酸化エチレンおよび酸化 1, 2-プロピレンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 5】 使用されるポリヒドロキシ化合物が

b 1) 1 種類以上の酸化アルキレンの使用により、N, N'-ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン、トリプロピレンテトラミンおよびテトラプロピレンペンタミンのうちの 1 種類以上の開始剤分子、またはこれらの工業用純度の各混合物のアルコキシル化により得られる、ヒドロキシル価 30-500 のポリオキシアルキレンポリオール、および

b 2) 官能価 2-8、ヒドロキシル価 15-500 の、

* が、1 種類以上の酸化アルキレンの使用により、N, N'-ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン、トリプロピレンテトラミンおよびテトラプロピレンペンタミンのうちの 1 種類以上の開始剤分子のアルコキシル化により得られる、ヒドロキシル価 30-500 のポリオキシアルキレンポリオール (b 1) であることを特徴とする、製造法。

【請求項 2】 使用されるトリプロピレンテトラミンが

【化 1】

※が

(b 1) に定義したポリオキシアルキレン-ポリオール以外の、1 種類以上のポリヒドロキシ化合物を含有する混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 6】 使用されるポリヒドロキシ化合物が、

(b 1) および (b 2) の総重量に対して

b 1) 0.1-50 重量%の、1 種類以上の酸化アルキレンの使用により、N, N'-ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン、トリプロピレンテトラミンおよびテトラプロピレンペンタミンのうちの 1 種類以上の開始剤分子、またはこれらの工業用純度の各混合物のアルコキシル化により得られる、ヒドロキシル価 30-500 のポリオキシアルキレンポリオール、および

b 2) 99.9-50 重量%の、官能価 2-8、ヒドロキシル価 15-500 の、(b 1) に定義したポリオキシアルキレン-ポリオール以外の、1 種類以上のポリヒ

ドロキシ化合物を含有する混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 7】 発泡剤が水であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 8】 ポリウレタンフォームを、

e) 触媒、および

f) 添加剤の存在下に製造することを特徴とする、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 9】 ポリウレタンフォームを、添加剤としてのリシノール酸、ヒドロキシ脂肪酸および／またはアルキル基中に 4-20 の炭素原子を有するフタル酸ジアルキルの存在下に製造することを特徴とする、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 10】 酸化エチレンおよび酸化 1, 2-プロピレンのうちの 1 種類以上の酸化アルキレンの、N, N'-ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラプロピレンペンタミン、およびこれらの工業用純度の各混合物のうちの 1 個の開始剤分子上への重付加により得られる、ヒドロキシル価 30-500 のポリオキシアルキレン-ポリオール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れたフォーム構造、良好な耐老化性を有し、曇りを発生しにくく、発泡性反応混合物の流動性がことに良好なポリウレタンフォーム (これより PU フォームと略述)、好ましくは半硬質または硬質 PU フォームに関する。

【0002】 更に本発明は本発明において使用可能な橋としての第三級アミノ基を有する、新規のポリオキシアルキレン-ポリオール (b1) に関する。

【0003】

【従来技術】 有機ポリイソシアネートと、比較的高分子量のヒドロキシ化合物、および必要に応じて低分子量連鎖延長剤および／または架橋剤との、触媒および発泡剤、および必要に応じて添加剤および助剤の存在下における反応による PU フォームの製造法は公知であり、多数の特許文献およびその他の刊行物に記載されている。例えば、合成樹脂ハンドブック (Kunststoff-Handbuch)、第 VII 巻、ポリウレタン、第 1 版、1966、Dr. R. Vieweg および Dr. A. Hoechtlen 編集、Carl Hanser Verlag 出版、ミュンヘン、を参照されたい。

【0004】 更に、プレポリマー法により一般的にはトルイレンジイソシアネート (TDI) プレポリマーから得られる半硬質 PU フォームの製造法、および粗 MDI として公知のジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) およびポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートの混合物をポリイソシアネートとして使用し有利に施行される、ワンショット法による半硬質および硬質 PU

フォームの製造法も公知である。比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物、連鎖延長剤および／または架橋剤および使用量の異なるポリイソシアネートと水を特別に選定することにより、機械的特性の異なる半硬質および硬質 PU フォームがこの方法で製造可能となる。更に、半硬質 PU フォームは水を使用しない起泡法により、発泡剤としてジクロロジフルオロメタンを添加することにより製造可能である。ここで使用されるポリヒドロキシ化合物は分岐状の比較的高分子量のポリオキシアルキレン-ポリオールとヒドロキシル価 450-500 の、アミンにより開始される連鎖延長剤との組み合わせである。重付加反応は有機錫化合物により活性化される (合成樹脂ハンドブック (Kunststoff-Handbuch)、第 VII 巻、ポリウレタン、第 2 版、1983、D. G. Oertel 編集、Carl Hanser 出版、ミュンヘン、ウィーン参照)。

【0005】 ヨーロッパ特許出願公開第 0490145 号公報にはポリ塩化ビニル又はポリ塩化ビニル含有重合体混合物の 1 層以上の外層と、PU フォーム、好ましくは半硬質又は硬質 PU フォームから成る複合素成分に関する記載がある。

【0006】 第三級アミンを触媒として添加すると PU フォームが有利に製造される。これは第三級アミンがポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基とポリイソシアネートの NCO 基の反応、すなわちウレタンの形成、および水と NCO 基の反応とこれに伴うアミノ基と発泡ガスとしての二酸化炭素形成、すなわち発泡反応の双方を加速させるためであり、この際、ことにワンショット法において並行に進行する反応の比率を互いに正確に均衡させなければならない。フォーム形成中にてアロファン酸エステル、尿素、ビウレットおよびシアヌレート構造を形成する架橋反応が、付加反応、発泡反応と並行して起こり得るため、使用する触媒がこの多種反応を確実に同時に遂行させるものでなければならない。触媒はポリウレタン構造への早期導入のためにその触媒活性を喪失してはならず、得られた PU フォームの加水分解を加速させてもならない。

【0007】 工業的規模で第三級アミンを触媒として使用することの多くの不利益のうちの一つとして不快な臭いがあり、これは製造後の PU フォームに移行し、ある特定の使用方法においては悪影響を及ぼすものである。従って、ドイツ特許出願公開第 2321884 号公報 (英国特許第 1344038 号) においては、触媒としての第三級アミンを酸およびシリコン油と組み合わせることにより製造されるポリエーテル-ポリオールを使用し、PU フォームを製造するものである。

【0008】 更に結合第三級アミノ基を含有する高反応性ポリオキシアルキレン-ポリオールが公知である。これはヨーロッパ特許出願公開第 0539819 号公報によると、これは 1 個以上の酸化アルキレン使用により、

10

20

30

40

50

2個以上の活性水素原子と、3個以上のメチレン基を有するスパーサーブリッジを介して結合する1個以上の第三級アミンとを有する開始剤分子をオキシアルキル化することにより得られる。好ましくは官能価が2または3であり、分子量が2800-6200の、N,N-ジメチルー1,4-ジアミノブタン、N,N-ジメチルー1,3-ジメチルアミノプロパンおよびN,N-ジメチルジプロピレントリアミンを開始剤分子として使用して得られる、高反応性ポリオキシアルキレン-ポリオールは、圧縮または気泡質の、好ましくは軟質ポリイソシアネート重付加生成物の製造用に使用される。この種のポリオキシアルキレン-ポリオールは、軟質および半硬質PUフォームを製造するためのPU処方において高い触媒反応性を有するものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかるに本発明は、PUフォーム、好ましくは半硬質および硬質PUフォームの製造における多種反応を同時に遂行して、発泡工程中の、および得られたフォームの不快な臭いを確実に回避する、PUフォームの製造法を提供することをその課題とする。

【0010】本発明の第二の課題はフォーム中のボイドの形成を低下させ、ダッシュボードおよび他の複合物、例えばポリ塩化ビニルと他のポリ塩化ビニル含有重合体の混合物を上層とする複合物のフォーム裏面の不良率を激減させることである。PUフォーム構造を改良することにより、機械的特性水準が向上し、PU成形体全体に関して均質となされる。

【0011】更に発泡性反応混合物の流動特性を向上させ、発泡器具および発泡条件、例えば温度条件に関する加工範囲を拡張することを本発明の課題とする。PU形成成分と相溶性の、適する添加剤によりPUフォームの機械的特性を変化させることが可能である。このようなPUフォーム、ことに半硬質および硬質PUフォームは実質的に曇りを有さない。

【0012】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに本発明者は、上記課題が、脂肪族ポリアミンをポリヒドロキシ化合物の全てまたは一部分として用いて開始される、特定のポリオキシアルキレン-ポリオールを使用することにより解決されることを見出した。

【0013】すなわち上記課題は、a) 1種類以上の有機ポリイソシアネートと、
b) 2個以上の反応性水素原子を有する、1種類以上の比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物、および
c) 必要に応じて、低分子量連鎖延長剤および/または架橋剤とを、
d) 発泡剤の存在下に反応させるポリウレタンフォームの製造法であって、上記ポリヒドロキシ化合物(b)が、1種類以上の酸化アルキレンの使用により、N,

N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、トリプロピレントラミンおよびテトラプロピレンペンタミンのうちの1種類以上の開始剤分子のアルコキシ化により得られる、ヒドロキシ価30-500のポリオキシアルキレン-ポリオール(b1)であることを特徴とする、製造法により解決される。

【0014】上記第二の課題は、本発明は、1種類以上の酸化アルキレンの、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、トリプロピレントラミン、テトラプロピレンペンタミン、およびこれらの工業用純度の各混合物のうちの1個の開始剤分子上への重付加により得られる、ヒドロキシ価30-500のポリオキシアルキレン-ポリオールにより解決される。

【0015】本発明により使用される結合した第三級アミノ基を含有するポリオキシアルキレン-ポリオールは触媒的に活性であり、ことにカルボン酸と組み合わせることにより、有機ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物との重付加反応を加速する。PU反応混合物に、ごく少量でもこれを添加することにより、PU成形フォームの製造における金型滞留時間を著しく短縮することができる。この、製造コストを削減する結果にもつながる技術的利点は、ことに硬質PUフォーム成形体の製造に極めて重要である。この新規のポリオキシアルキレン-ポリオールは一定の発泡剤、例えば(シクロ)アルカン、ことにシクロヘキサンに対する優れた溶剤であり、これを添加することにより粘度を大幅に低下させることが可能となる。硬質PUフォームの場合には、これを添加することにより脆性を低下させ、更にこれに対して可溶剤として作用する可塑剤を添加することにより、例えば技術的要求から必要な程度に硬度を調整することが可能となる。

【0016】上述のPUフォーム、ことに半硬質PUフォームは優れた老化耐性値を示し、揮発性化合物の滲出のないものである。

【0017】PUフォーム製造のための反応混合物は極めて良好な流動得性を有し、例えばエチレンジアミン開始ポリオキシアルキレン-ポリオールに対比して発泡時間に悪影響を及ぼさない。密度の低下にもかかわらず、本発明により製造される無臭のPUフォームは向上した機械特性を有する。

【0018】PUフォーム中にボイドが形成されにくい傾向は有利であり、従って重視されるものである。従って、ダッシュボードおよびその他の複合物、例えばポリ塩化ビニル(PVC)またはほかのPVC含有重合体混合物、熱可塑性ポリウレタンまたはアクリロニトリルスチレン-アクリレートゴム(ASA)の上層を有する複合物のフォーム裏面における不良率が著しく低減される。

【0019】以下に、PUフォーム、好ましくは半硬質および硬質PUフォームの製造のための新規方法および

10

20

30

40

50

この方法に使用される出発原料の詳細を記す。

【0020】a) PUフォーム、好ましくは半硬質および硬質PUフォームの製造に適するイソシアネートは有機の、例えば脂肪族、脂環式およびことに芳香族ジイソシアネートおよび／またはそれ自体公知のポリイソシアネート(a)である。芳香族ポリイソシアネートの特別な例には、4, 4'-および2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物(MDI)、好ましくはMDI異性体の含有量が混合物総量に対して30重量%以上、好ましくは40-90重量%、またはそれ以上のMDIおよびポリフェニル-ポリメチレンポリイソシアネートの混合物(粗MDI)、2, 4-および2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)およびこれに対応する市販の異性体混合物、TDIおよびMDIおよび／または粗MDIの混合物がある。

【0021】他の適する有機ポリイソシアネート(a)は変性有機ポリイソシアネート、例えば有機ジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネートの化学反応により得られた生成物である。更なる例として、エステル、尿素、ビウレット、アロファネート、イソシアヌレートおよび好ましくはカルボジイミド、ウレトイミンおよび／またはウレタン基を含有するジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネートを挙げることができる。更に特殊な例として、NCO含有率14-28重量%、好ましくは12-35重量%のウレタン基変性のプレポリマー、NCO含有率35-14重量%、好ましくは34-22重量%の準プレポリマーを挙げることができ、ここでTDIから製造されるウレタン基含有ポリイソシアネートは、NCO含有率が34-28重量%であり、4, 4'-MDI、4, 4'-および2, 4'-MDI異性体混合物または粗MDIから製造されるウレタン基含有ポリイソシアネートは、ことに総重量に対するNCO含有率が28-22重量%であり、分子量62-6000、好ましくは134-4200のジオール、オキシアルキレングリコールおよび／またはポリオキシアルキレングリコールと、TDI、4, 4'-MDI、MDI異性体混合物および／または粗MDIとを、例えば20-110℃、好ましくは50-90℃の温度で反応させることにより製造される。この際、単独で、または混合物として使用可能なオキシアルキレンおよびポリオキシアルキレングリコールの例として、ジェチレングリコール、ジプロピレングリコー

ル、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールおよびポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレングリコール、および例えばMDI異性体および／またはTDIを基礎とするカルボジイミド基および／またはイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートを挙げることができる。

【0022】しかしながら、ことに成功を納めるに至った例としては、4, 4'-および2, 4'-MDI、総重量に対するMDI含有率30重量%以上の粗MDI、4, 4'-および2, 4'-MDIの混合物、および2, 4-および2, 6-TDI混合物、粗MDIと2, 4-、2, 4-TDI混合物との混合物、2, 4MDIおよび／または粗MDIを基礎とする、総重量に対するNCI含有率28-14%のウレタン基含有ポリイソシアネート混合物が挙げられる。

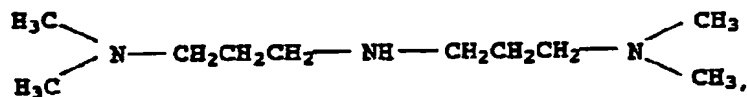
【0023】本発明により使用される有機ポリイソシアネートは、公知方法により製造され、例えば対応するポリアミンとホスゲンとの反応により塩化カルバモイル中間体を得、次いでこれを熱分解し、ポリイソシアネートを生成する方法で得られるが、あるいはホスゲンを発生しない方法により、例えば対応するポリアミンと尿素および／またはカルバメーとアルコールとを反応させ、単量体ポリウレタンを得、次いでこれを熱分解し、ポリイソシアネートとアルコールを得るという方法により得られる。

【0024】b) 本発明により使用される比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物(b)は、ヒドロキシル価30-500、好ましくは200-450、ことに250-410のポリオキシアルキレン-ポリオール(b1)であり、これはN, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、トリプロピレントラミンおよびテトラプロピレンペンタミンのうちの1種類以上の開始剤分子、または上記開始剤分子2個以上の混合物のアルコキシル化により得られる。

【0025】上記開始剤分子は、工業的に製造可能な化合物として、官能価6-8の化学的に純粋な化合物の形状で、あるいは工業的に製造可能な、ほかのポリアミンとの混合物としての形状で使用される。使用されるトリプロピレントラミンは以下の式、すなわち

【0026】

【化3】



および



で示されるポリアミンを含有する工業的に製造可能なト

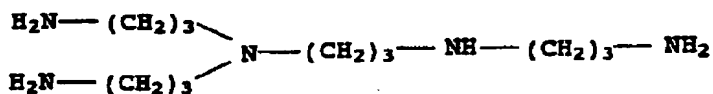
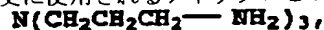
リプロピレンテトラミン混合物であることが好ましい。

* Nは、

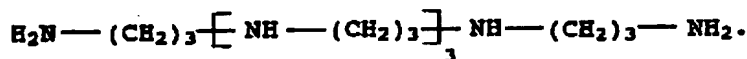
【0028】

【0027】更に使用されるテトラプロピレンペンタミ

【化4】



および



を含有する工業的に製造可能なテトラプロピレンペンタミン混合物であることが好ましい。

【0029】本発明により使用されるポリオキシアルキレンーポリオール (b1) は公知方法により、例えば1個以上の上記開始剤分子の存在下に、触媒、例えば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属の、またはメトキシドナトリウム、エトキシドカリウムまたはイソプロポキシドカリウムなどのアルカリ金属アルコキシドの不存在下、あるいは好ましくは存在下に2-4個の炭素原子を有する1個以上の酸化アルキレンを陰イオン重合させることにより製造される。特定の製造法において、触媒の不存在下にアルコキシル化を行い、塩基性触媒を反応混合物に導入し、新規ポリオキシアルキレンーポリオールの、分子量の増加した反応混合物を得る。酸化アルキレンの好ましい例には、酸化1, 2-ブチレンおよび酸化2, 3-ブチレン、酸化スチレン、および好ましくは酸化エチレンおよび/または酸化1, 2-プロピレンがある。ここで、酸化アルキレンは個々に、それぞれ順番に、または混合物として使用可能である。

【0030】PUフォーム、好ましくは半硬質および硬質PUフォームの製造法において、新規ポリオキシアルキレンーポリオール (b1) を唯一の比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物 (b) として使用することができる。しかしながら、PUフォームの機械特性を変化させ

るため、または加工に伴う技術的理由のため、ポリヒドロキシ化合物 (b) として、1種類以上のオキシアルキレンーポリオール (b1) および1種類以上の、半硬質PUフォームに対する官能価が2-8、ことに2-3、硬質PUフォームに対する官能価が3-6の、および半硬質PUフォームに対するヒドロキシル価が15-500、好ましくは24-280、硬質PUフォームに対するヒドロキシル価が280-500、あるいはそれ以上の、(b1) で定義されたポリオキシアルキレンーポリオール以外の付加的なポリヒドロキシ化合物 (b2) を含有する混合物を使用することも好ましい。

【0031】(b1) および (b2) の混合物は、ヒドロキシル価30-500、好ましくは (b1) と (b2) の総重量に対して0.1-50重量%、好ましくは0.5-30重量%、ことに1-10重量%の (b1)、および99.9-50重量%、好ましくは99.5-70重量%、ことに99-90重量%の (b2) を含むポリヒドロキシ化合物 (b) として好適である。

【0032】本発明に好ましく使用されることが証明されている比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物 (b2) としては、(b1) 以外のポリオキシアルキレンーポリオール、例えばポリエステルーポリオール、好ましくはアルカンジカルボン酸および多価アルコールから合成されるポリエステルーポリオール、ポリチオエーテルーポリオール、ポリエステルーアミド、ポリヒドロキシ

含有ポリアセタール、ヒドロキシル含有の、好ましくは脂肪族炭化水素、ポリカーボネート、または2個以上の上記ポリヒドロキシ化合物の混合物が挙げられる。好ましい例としては、ポリエステル-ポリオールおよび/または、ことにその特性が(b1)の定義の範囲以外のポリオキシアルキレン-ポリオールがある。

【0033】このようなポリオキシアルキレン-ポリオール(b2)は公知方法により、例えばアルキレン基中に2-4個の炭素原子を含む1個以上の酸化アルキレンより、水酸化アルキル金属またはアルコキシドを触媒として使用し、2-8個の反応性結合水素原子を含有する1種類以上の開始剤分子を添加することにより、或はルイス酸、例えば五塩化アンチモン、弗化硼素エテレート、または触媒としての、アルキル基中に2-4の炭素原子を有する1個以上の酸化アルキレンより成る漂白土を陽イオン重合させることにより製造される。

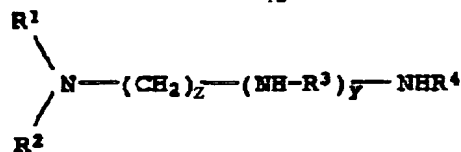
【0034】この目的で使用される適する酸化アルキレンの例にはテトラヒドロフラン、酸化1, 3-プロピレン、酸化1, 2-, 2, 3-ブチレン、酸化スチレン、および好ましくは酸化エチレンおよび酸化1, 2-プロピレンがある。酸化アルキレンは個々に、それぞれ順番に、または混合物として使用可能である。適する開始剤分子の例には、水、有機ジカルボン酸、例えば琥珀酸、アジピン酸、フタル酸およびテレフタル酸、および好ましくは多価、ことに二価ないし八価アルコールまたはジアルキレングリコール、例えばエタンジオール、1, 2-および1, 3-プロパンジオール、ジエレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールおよび蔗糖がある。

【0035】ポリオキシアルキレン-ポリオール、好ましくはポリオキシプロピレン-およびポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン-ポリオールは半硬質PUフォームの製造の用として、官能価が2-4、ことに2または3、およびヒドロキシル価が好ましくは24-160であることが好ましく、適するポリオキシテトラメレングリコールは通常37-160のヒドロキシル価を有する。

【0036】ことに好ましいことが証明されているポリヒドロキシル化合物(b2)は、例えばポリオキシアルキレン-ポリオール(b2)、またはこの、官能価が2-4、好ましくは2または3、およびヒドロキシル価が15-300、好ましくは15-280、ことに18-260の混合物であり、酸化エチレン、酸化1, 2-プロピレン、または酸化エチレンと酸化1, 2-プロピレンの混合物を式

【0037】

【化5】

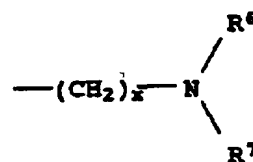


で示され、式中 R^1 および R^2 が同じか或は異なり、線状または分岐状 C_1-C_4 アルキルを、または R^1 および R^2 が共にメチレン基が $-O-$ または $-NR^5-$ ブリッジ

(ここで R^5 は C_1-C_4 アルキルを示す)により代替されてもよい、 C_4-C_6 シクロアルキレンを示すか、または R^1 および R^2 が同じか或は異なり、式

【0038】

【化6】



(式中 R^6 および R^7 が同じか或は異なり、線状または分岐状 C_1-C_4 アルキルを、または R^1 および R^2 が共にメチレン基が $-O-$ または $-NR^5-$ ブリッジにより代替されてもよい、 C_4-C_6 シクロアルキレンを示し、 X が3以上の整数を示す)で示されるジアルキルアミノアルキレンを示し、 Z が3以上の整数を、 R^3 が C_2-C_4 アルキレンを、 y が0または1-3の数値を、および R^4 が水素または C_1-C_4 アルキルをそれぞれ示し、ただし R^4 が水素の場合は y が0である、1個以上の開始剤分子上に重付加することにより得られる。

【0039】官能価2-3、ヒドロキシル価が15-300、ことに18-260の好ましいポリオキシアルキレン-ポリオール(b2)は、例えば1個以上の酸化アルキレン、好ましくは酸化エチレン、酸化1, 2-プロピレン、または酸化エチレンと酸化1, 2-プロピレンの混合物を、N, N-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、ことにN, N-ジメチルジプロピレントリアミンのうちのいずれか1個の開始剤分子上に重付加させることにより得られる。この種の、第三級アミノ基が $-NH-$ および/または $-NH_2$ 基(これは3個以上のメチレン基を有するスパーサーブリッジを介して酸化アルキレンと反応する)に結合する高反応性ポリオキシアルキレンポリオール(b2)はドイツ特許出願公開第4135588号公報に記載され、この全開示内容が本発明の記載の一部参考とされている。

【0040】他の好ましいポリヒドロキシル化合物(b2)の例には、ヒドロキシル価が15-65、好ましくは24-40、および末端酸化エチレン単位含有率がポリオキシプロピレン単位の重量に対して2-9重量%、好ましくは3-8重量%、ことに5-7重量%のプロッ

クポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオール (b 2)、またはこれらの混合物がある。これは酸化1, 2-プロピレンを、平均官能価2. 3-2. 8、好ましくは2. 3-2. 7、ことに2. 5-2. 7の、水およびグリセロールおよび/またはトリメチロールプロパンを含有する開始剤分子混合物上に、昇温して陰イオン重合させることにより、または酸化エチレンを得られたポリオキシプロピレン付加物に重合させることにより得られる。この種のブロックポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオール (b 2) はヨーロッパ特許出願公開第433878号、同第433889号各公報に記載され、これらの全開示内容が本発明の記載の一部分参考とされている。

【0041】他の適するポリヒドロキシル化合物 (b 2) は、ポリマー変性ポリオキシアルキレンーポリオール (b 2)、好ましくはグラフトポリオキシアルキレンーポリオール、ことにスチレンおよび/またはアクリロニトリルを基礎とし、アクリロニトリル、スチレン、好ましくは、混合比90:10-10:90、好ましくは70:30-30:70のスチレンとアクリロニトリルの混合物を、好ましくはポリオキシアルキレンーポリオール中で、現場重合させて得られたグラフトポリオキシアルキレンーポリオールであり、ドイツ特許第1111934号、同第1222669号 (米国特許第3304273号、同第3383351号、同第3523093号)、同第1152536号 (英国特許第1040452号)、および同第1152537号 (英国特許第987618号) に記載されるものである。更に適するポリヒドロキシル化合物 (b 2) には、分散相として一般的に1-50重量%、好ましくは2-25重量%の、例えばポリ尿素、ポリヒドラジド、メラミンおよび/または結合した第三級アミノ基を含有するポリウレタンを含むポリオキシアルキレンーポリオールが挙げられ、これは例えばヨーロッパ特許出願公告第011752号公報 (米国特許第4304708号) 米国特許第4374209号明細書、およびドイツ特許出願公開第3231497号公報に記載されている。

【0042】ポリオキシアルキレンーポリオール (b 2) は個々に、或は混合物として使用可能である。

【0043】使用可能な他のポリヒドロキシル化合物には、炭素原子数2-12、好ましくは4-6のアルカンジカルボン酸から、またはアルカンジカルボン酸および/または芳香族ポリカルボン酸および多価アルコール、好ましくは、炭素原子数2-12の、好ましくは2-6のジオールおよび/またはアルキレングリコールの混合物から製造されるポリエステルーポリオールがある。適するアルカンジカルボン酸の例は、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、およびデカンジカルボン酸がある。好ましい芳香族ポリカルボン酸の例には、フタル酸、イソフタル酸、テ

レフタル酸が挙げられる。アルカンジカルボン酸は単独でまたは混合物として使用可能である。遊離ジカルボン酸の代わりに対応するジカルボン酸誘導体、例えば炭素原子数1-4のアルコールを有するジカルボン酸モノエステルまたは-ジエステル、または無水ジカルボン酸を使用することも可能である。また、琥珀酸、グルタル酸およびアジピン酸を、例えば20-35:35-50:20-32重量部の混合比で含むジカルボン酸混合物、およびことにアジピン酸を好適に使用することができる。二価アルコールまたは多価アルコール、ことにジオールまたはアルキレングリコールの例には、エタンジオール、ジエチレングリコール、1, 2-および1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、グリセロールおよびトリメチロールプロパンが挙げられる。エタンジオール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、およびこれらジオールのうちの2個以上の混合物、ことに1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールの混合物が好ましく使用される。更に、ラクトン、例えばε-カプロラクトンから、またはヒドロキシカルボン酸、例えばω-ヒドロキシカプロン酸から得られたポリエステルーポリオールを使用することも可能である。

【0044】ポリエステルーポリオールを製造するために、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸の混合物、および好ましくはアルカンジカルボン酸および/またはこれらの誘導体、および多価アルコールを、エステル化触媒の不存在下、好ましくは存在下に、好ましくは窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下に、150-250℃、好ましくは180-220℃の熔融状態で、必要に応じて減圧下にて重縮合し、10未満が有利であり、2未満が好ましいとされる所望の酸価と成す。好まし実施態様において、エステル化混合物を、上記温度において、酸化80-30、好ましくは40-30に、大気圧において、次いで500ミリバール未満、好ましくは50-150ミリバールの圧力下で重縮合する。好ましいエステル化触媒の例には、鉄、カドミウム、コバルト、鉛、亜鉛、アンチモン、マグネシウム、チタンおよび錫があり、これらは金属、金属酸化物または金属塩の形状をとる。しかしながら、液相で、希釈剤および/または共留剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレンもしくはクロロベンゼンの存在下に重縮合を行い、蒸留により縮合を行い水を共沸除去することも可能である。

【0045】ポリエステルーポリオールを製造するために有機ポリカルボン酸および/またはその誘導体、および多価アルコールを1:1-1. 8、好ましくは1:1. 05-1. 2に重縮合することが好ましい。

【0046】得られたポリエステルポリオールは、好ましくは官能価2-4を、ことに2-3を、ヒドロキシル価24-200、好ましくは32-140、ことに40-94を示す。

【0047】好適なヒドロキシル含有ポリアセタールの例には、グリコールから製造される化合物、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシエトキシジフェニルジメチルメタン、ヘキサジオールおよびホルムアルデヒドがある。環式アセタールを重合させて適するポリアセタールを得ることも可能である。

【0048】好適なヒドロキシル含有ポリカーボネートの例には、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールおよび/または1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールなどのジオールを、カルボン酸ジフェニルなどのカルボン酸ジアリルまたはホスゲンと反応させることにより得られる、それ自体公知のポリカーボネートがある。

【0049】ポリエステルアミドとしては、例えば多塩基性、飽和および/または不飽和カルボン酸またはその無水物と、多価、飽和および/または不飽和アルコール、または多価アルコール、アルコールおよび/またはポリアミンの混合物から得られた、主に線状の縮合生成物が挙げられる。

【0050】c) 新規方法によるPUフォームの製造を、比較的高分子量のポリヒドロキシル化合物(b)の他に、低分子量、二官能価の連鎖延長剤、低分子量、三官能価または多官能価、好ましくは三官能価または五官能価の架橋剤、または連鎖延長剤と架橋剤の混合物の存在下に実施することも可能である。

【0051】この種の適する連鎖延長剤および架橋剤(c)の例としては、ジオール、例えば(シクロ)アルカンジオールおよびジアルキレングリコール、および/または多価アルコール、好ましくは分子量400未満、好ましくは60-300のトリオールおよびテトラオールが挙げられる。適する化合物の例には、炭素原子数2-14、好ましくは4-10の脂肪族、脂環式および/またはアリアル脂肪族ジオール、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、o-, m-, p-ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、および好ましくは1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、およびビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、およびトリオール、例えば1, 2, 4-および1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサン、グリセロールおよびトロメチロールプロパンがある。ほかの好ましい連鎖延長剤および架橋剤には、分子量400までの、酸化エチレンおよび/または酸化1, 2-プロピレンを基礎とする、低分子量のヒドロキシル含有酸化

ポリアルキレンがあり、開始剤分子として上述のジオールおよび/またはトリオールを挙げることができる。

【0052】例えば硬度などの機械特性を変化させるために、比較的高分子量のポリヒドロキシル化合物(b)および連鎖延長剤および/または架橋剤(c)の混合物を使用する場合は、総重量に対して0.5-20重量%、好ましくは10-15重量%、の連鎖延長剤および/または架橋剤(c)を含有することが好ましく、混合物中におけるアルカリイオン含有率は一般的に10ppm未満、好ましくは5ppm未満、ことに3ppm未満とされる。

【0053】他の適する架橋剤(c)として、アルカリ金属イオン、好ましくはカリウムイオンの含有率の高い、例えば150-1200ppm、好ましくは150-800ppm、ことに400-600ppmの物質が使用される。

【0054】d) PUフォーム、好ましくは半硬質および硬質PUフォームを製造するために使用される発泡剤(d)はイソシアネート基と反応し、二酸化炭素を発生する水が好ましく使用される。好ましい水の使用量は、ポリヒドロキシル化合物(b)または比較的高分子量のポリヒドロキシル化合物(b)と連鎖延長剤および/または架橋剤の混合物100重量部に対して、0.1-8重量部、好ましくは1.5-5.0重量部、ことに2.5-3.5重量部である。

【0055】水との混合物として物理的作用を有する発泡剤または発泡剤を単独で使用することも可能である。適する化合物は、有機、変性または非変性ポリイソシアネート(a)に対して不活性の、大気圧において沸点が100℃未満、好ましくは50℃未満、ことに-50乃至40℃の、従って発熱重付加反応の影響下で蒸発する液体である。このような好ましい液体として、炭化水素、例えばn-, イソペンタン、好ましくはn-およびイソペンタン、n-およびイソブタン、n-およびイソプロパンの各工業用純度の混合物、シクロアルカン、例えばシクロヘキサンおよびシクロペンタン、エーテル、例えばフラン、ジメチルエーテル、およびジエチルエーテル、ケトン、例えばアセトン、およびメチルエチルケトン、アルキルカーボネート、例えば蟻酸メチル、オキサル酸ジメチルおよび酢酸エチル、およびハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、ジクロロモノフルオロメタン、ジフルオロメタン、ジフルオロクロロメタン、トリフルオロメタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ヘプタフルオロプロパン、1-クロロ-2, 2-ジフルオロエタン(142)、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン(142b)および1-クロロ-1, 2-ジフルオロエタン(142b)を挙げることができる。更に、これらの低沸点の液体の各混合物として、例えばジフルオロクロロメタンと142bの、および/または他の飽和、不飽和炭化水素との混合物とし

て使用することもできる。

【0056】物理的作用を有する発泡剤の必要量、または水と併用する場合の必要量は、所望のフォーム密度の関数として簡単な方法で決定され、ポリヒドロキシル化合物 (b) 100重量部に対して0-25重量部、好ましくは1-25重量部、ことに2-15重量部とされる。変性または非変性ポリイソシアネート (a) を不活性、物理的作用を有する発泡剤と混合し、粘度を低下させることも好ましい。

【0057】e) PUフォームは、慣用のアミン触媒の不存在下に新規方法により製造することができる。しかしながら、慣用の触媒 (e) の存在下に反応を遂行することも有利であり、これにより有機および/または変性有機ポリイソシアネート (a) と、ポリヒドロキシル化合物 (b) および連鎖延長剤および/または架橋剤

(c) との反応を大幅に加速することができる。好ましい触媒の例には、炭素原子数1-20、好ましくは1-18の線状または分岐状アルキル基を含有するモノカルボン酸のアルカリ金属塩、および/または炭素原子数2-20、好ましくは2-12の線状または分岐状アルキル基を含有するジカルボン酸のアルカリ金属塩、例えばホルミル酸カリウム、酢酸カリウム、オクタン酸カリウム、マレイン酸カリウムおよびアジピン酸ジカリウム、および有機金属化合物、好ましくは有機錫化合物、例えば、二酢酸錫 (II)、ジオクタン酸錫 (II)、ジオクタン酸錫 (II)、ジエチルヘキサン酸錫 (II) およびジラウリル酸錫 (II)、および有機カルボン酸のジアルキル錫 (IV) 塩、例えば二酢酸ジブチル錫、ジラウリル酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫、二酢酸ジオクチル錫がある。これらの触媒は、例えばドイツ特許出願公開第3048529号公報に記載されている。ジアルキル錫 (IV) メルカプト化合物、例えばビスラウリル錫 (IV) メルカプチドはことに好適であることが証明されている。

【0058】触媒は100重量部の構成成分 (a) - (c) に対して、一般的に0.01-0.2重量部、好ましくは0.005-0.015重量部使用される。

【0059】f) PUフォーム、好ましくは半硬質および硬質PUフォームの製造に際して、必要に応じて添加剤 (e) を組み込むことも可能である。例として挙げられるものに、酸、可塑剤、界面活性剤、気泡安定剤、気泡調整剤、充填剤、酸化防止剤、染料、顔料、防炎加工剤、加水分解防止剤、制カビ物質および制バクテリア物質がある。

【0060】新規方法によりPUフォームを製造用するために、無機酸、有機酸、または無機酸と有機酸の混合物が、好ましい添加剤 (f) として使用される。好適であることが証明されている無機酸の例には、ポリリン酸、単塩基性および多塩基性リン酸、好ましくは第三リン酸、および塩酸がある。好ましくは有機酸、ことにモノカルボ

ン酸、ポリカルボン酸、好ましくはジカルボン酸、または芳香族スルホン酸から得られた物が挙げられる。有機酸の例としてはモノ-、ジカルボン酸、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、および好ましくはリシノール酸、ヒドロキシステアリン酸、オキサリ酸、琥珀酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、くえん酸、アジピン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸、およびスルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸およびp-トルエンスルホン酸がある。これらのpKa値および分子量、およびポリヒドロキシル化合物の塩基度に依存して、無機および/または有機酸は、100重量部のポリヒドロキシル化合物に対して通常0.1-20重量部使用され、正確な重量は単純な初歩的実験により決定される。

【0061】ことに適していることの証明されている有機酸は、長鎖脂肪酸、例えばリシノール酸、およびヒドロキシ脂肪酸、例えばヒドロキシステアリン酸であり、これは天然油から得られ、不飽和二重結合のエポキシド化および一価アルコールおよび/または多価アルコールのエポキシド基への付加によりヒドロキシ脂肪酸に転化される。この種のヒドロキシ含有有機酸はアルカリ金属イオンを高比率で含有する架橋剤 (c) と組み合わせるとことに好適であることが証明されているが、これは、この組み合わせにより優れた乳化作用が得られ、PUフォームを極めて均質なフォーム構造とするためである。アルカリ金属イオン含有率10ppm未満の架橋剤 (c) を有機酸と組み合わせて使用する場合、反応混合物のクリーム時間を延長する。

【0062】好ましいことが証明されている他の添加剤 (f) は、ことに反応混合物の流動挙動を向上させる可塑剤である。適する可塑剤の例としては、フタル酸ジアルキル、例えばアルキル基中の炭素原子数が4-20、好ましくは9-11のフタル酸ジアルキルがある。これらの可塑剤はBASF社製の、商品名Palatino 1 (登録商標) として市販されている。他の適する可塑剤は、リン酸エステル、例えばリン酸トリクレジル、リン酸フェニルジクレジルであり、これらは同時PUフォームの耐炎性を高めるものである。

【0063】適する界面活性剤の例に、出発材料の均質性を保持する作用を有し、気泡構造を調整するために好適に使用される化合物がある。具体例には、乳化剤として例えばリン酸ヒマシ油のナトリウム塩、脂肪酸のナトリウム塩、および脂肪酸とアミンとの塩、例えばオレイン酸ジエチルアミン、ステアリン酸ジエタノールアミンおよびリシノール酸ジエタノールアミン、スルホン酸塩、例えばドデシルベンゼン-、ジナフチルメタンジスルホン酸、リシノール酸のアルキル金属塩およびアンモニウム塩を、気泡安定剤として、例えばシロキサン-オキシアルキレン共重合体および他のオルガノポリシロキサン、オキシエチル化アルキルフェノール、オキシエチル化脂

肪アルコール、パラフィン油、ヒマシ油およびリシノール酸のエステル、ロート油、および落花生油を、気泡調整剤として例えばパラフィン、脂肪アルコール、およびジメチルポリシロキサンを挙げることができる。更に、ポリオキシアルキレンおよびフルオロアルカン基を側基として有するオリゴマーポリアクリレートを使用し、乳化作用および気泡構造を向上させ、および／またはフォームを安定させることが可能である。100重量部のポリヒドロキシル化合物 (b) および連鎖延長剤および／または架橋剤 (c) に対して、一般的に0.01-5重量部の表面活性剤が使用される。

【0064】本発明において、充填剤、ことに補強充填剤と称するのは、慣用の有機および無機充填剤およびそれ自体公知の強化材料を意味するものとする。この具体例には、無機充填剤として、珪酸塩鉱物、例えばアンチゴライト、蛇文石、角閃石、アンフィボール、クリソチル (chrysotile)、ゼオライトおよびタルクなどのフィロ珪酸塩、カオリン、酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、酸化チタンおよび酸化鉄などの金属酸化物、白亜などの金属塩、重晶石、および硫化カドミウム、硫化亜鉛などの顔料、およびガラス粒子がある。好適な有機充填剤としてはカーボンブラック、メラミン、ロジン、シクロペンタジエニル樹脂およびグラフト重合体が挙げられる。

【0065】無機および有機充填剤は、個々に、または混合物として使用され、反応混合物中に、成分 (a) - (c) の重量に対して0.5-50重量%、好ましくは1-40重量%の量で組み込むと有利である。

【0066】適する防炎加工剤として、例えば磷酸トリクレシル、磷酸トリス (2-クロロエチル)、磷酸トリス (2-クロロプロピル)、磷酸トリス (1, 3-ジクロロプロピル)、磷酸トリス (2, 3-ジプロモプロピル)、二磷酸テトラキス (2-クロロエチル) エチレンを使用することができる。

【0067】上述のハロゲン置換磷酸塩の他に、無機防炎加工剤、例えば赤燐、酸化アルミニウム水化物、三酸化アンチモン、硫酸アモニウム、ポリ磷酸アンモニウムおよび硫酸カルシウム、発泡グラファイト、尿素またはシアヌル酸誘導体、例えばメラミンまたはメラミンシアヌレート、または二種類以上の防炎加工剤の混合物、例えばポリ磷酸アンモニウムとメラミンの混合物、および必要に応じて、本発明により製造されたPUフォームを防炎加工するために、グラファイトおよび／または澱粉を使用することが可能である。通常は、上記防炎加工剤または混合物を成分 (a) - (c) の100重量部に対して5-50重量部、好ましくは5-25重量部使用すると有利であることが証明されている。

【0068】本発明で使用する酸化防止剤として、非揮発性クリプトフェノール、例えばCiba-Geigy社の製品、Irganox (登録商標) 245、およ

びIrganox (登録商標) 1135、または立体障害アミン、例えばUniroyal社の製品、Naugrad (登録商標) 445を挙げることができる。

【0069】上記の他の慣用助剤に関する詳細は、例えばJ. H. SaundersonおよびK. C. Frischによるモノグラフ、Hegh Polymers、第XVI巻、ポリウレタン、第1部および第2部、Interscience Publishers出版、各1962および1964、またはKunststoff-Handbuch、ポリウレタン、第VII巻、Carl-Hanser-Verlag出版、ミュンヘン、ウィーン、第1版および第二版、各1966および1983の特殊文献中に記載されている。

【0070】PUフォーム、好ましくは半硬質および硬質PUフォームを製造するために、有機、変性または非変性ポリイソシアネート (a)、ポリヒドロキシ化合物 (b)、および必要に応じて連鎖延長剤および／または架橋剤 (c) を、発泡剤 (d) および必要に応じて触媒 (e)、添加剤 (f) の存在下に、一般的には0-120℃で、好ましくは15-100℃で、ことに18-80℃で反応させ、NCO基1個につき有利には0.5-2、好ましくは0.8-1.3、ことにおよそ1個のヒドロキシ基を (b) または (b) および (c) に結合させると好ましい。水を数種類の発泡剤の1種類として、または単独の発泡剤として使用する場合は、その使用率は0.5-5:1、好ましくは0.7-0.95-1、ことに0.75-0.85:1の当量の水対当量のNCOとすると好適であることがわかっている。イソシアヌレート基を含有するPUフォームを製造する際に、NCO基対OH基の比率を例えば2-25:1、好ましくは2-10:1、ことに2-5:1とすると有利であることが証明されている。

【0071】PUフォーム、好ましくは半硬質および硬質PUフォームは、二成分AおよびBを混合し、ワンショット法により好適に製造され、この際、構成成分 (b) および (d) および必要に応じて (c)、(e) および (f) を一般的には結合して成分Aと成し、有機および／または変性有機ポリイソシアネート (a) を、必要に応じて不活性物理的作用を有する発泡剤と混合し、成分Bとして使用する。成分AおよびBを、PUフォームの製造以前に単に激しく混合する必要がある。得られた反応混合物を発泡させ、解放または密閉金型中で硬化させる。更にあらかじめ製造してある被覆材料をフォームバックし、成形体を得る。

【0072】新規方法はPU成形フォームの製造用にもことに適している。この場合、反応混合物を15-80℃、好ましくは30-65℃で、好ましくは金属製の温度調節可能な型に導入する。金型温度を、通常20-90℃、好ましくは35-70℃とする。反応混合物は、密閉金型中で、一般的には加圧せずに、或は例えば1.

0-8、好ましくは2-6、ことに2、2-4の圧縮度で圧縮して硬化される。

【0073】新規方法により製造されたPUフォームまたは成形PUフォームは、通常0.025-0.25g/cm³、好ましくは0.035-0.08g/cm³の密度を有し、例えば気泡核と圧縮した円周帯域を有する成形フォームは、圧縮度により、0.08-0.75g/cm³、好ましくは0.2-0.6g/cm³の密度を有する。新規方法により製造されたPUフォームは、

上述のように、主に無臭であり、均質の、実質的にボイドのない気泡構造を有し、均質な高い機械特性水準を示すものである。

【0074】PUフォームの製造に使用される反応混合物は、例えば自動車、飛行機などの乗り物業界、造船業界、および冷蔵、建設業界においてキャビティ中へのフォーム充填およびフォーム裏張りに使用され、例えばダッシュボード、コントロールパネルに、サンドイッチ素子の中間層として、またはフォーム充填による冷蔵庫および冷凍庫の注入成形に使用される。PUフォームは、断熱材、例えば配管および加熱システムのラギングとして好適に使用され、更には壁内張り、外被部品、緩衝材料、ひじ掛け、ヘッドレスト、サンバイザー、小物用棚、グローブボックス、安全カバーおよびセントラルコンソールとしても使用される。

【0075】

【実施例】

実施例1

成分A：以下の各成分の混合物、すなわちグリセロールおよび水を1：0.98の重量比で含有する開始剤分子混合物をアルコキシル化することにより製造される、ヒドロキシル価が30、末端酸化エチレン含有率が酸化プロピレン単位の重量に対して5.9重量%の、ブロックポリオキシプロピレン-オリオキシエチレン-ポリオール、33.85重量部、ヒドロキシル価が42の、グリセロール開始によるポリオキシエチレン(62.5重量%) - ポリオキシプロピレン(27.5重量%) - ポリオキシエチレン(10重量%) - ポリオール、0.25重量部、ヒドロキシル価が29の、1,2-エポキシプロピレングリコール開始によるポリオキシプロピレン(81.5重量%) - ポリオキシエチレン(18.5重量%) グリコール、35.00重量部、ヒドロキシル価が393の、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン開始によるポリオキシプロピレン-ポリオール、6.00重量部、リシノール酸、1.6重量部、フタル酸ジ(C9-C11アルキル)、20.0重量部、水、2.2重量部、エチレングリコール中の、濃度40重量%の酢酸カリウム溶液、0.45重量%、ブラックペースト、0.40重量部、および酸化防止剤としての立体障害アミン(Naugar(登録商標)445)、1.0重量部。

【0076】成分B：総重量に対してNCO含有率が31.3重量%、およびジフェニルメタンジイソシアネート異性体含有率が39重量%の、ジフェニルメタンジイソシアネート異性体およびポリフェニル-ポリメチレンポリイソシアネートの混合物。

【0077】絞り弁設定5のMQ混合ヘッドを具備し、成分A用ノズル径1.3mm、成分B用ノズル径0.8mm、および射出能力223g/秒の、Henneck e 発泡装置を使用し、自動車用ダッシュボードのフォーム裏打ちを施行した。

【0078】ダッシュボードのフォーム裏打ちを施行するために、PVC/ABS被覆フィルムを40-43℃に温度調整された金属製金型中に配置し、金型を密閉し、成分AおよびBを重量比100：43で、30℃、200バールで混合し、得られた反応混合物を密閉金型中に射出し、発泡させた。

【0079】得られたダッシュボードを3.5分後に再成形し、次いで80℃にて1時間貯蔵した。ひけの形跡は認められなかった。24時間後、成形体は半硬質PUフォームとPVC/ABSフィルム間に優れた接着性を示した。

【0080】ボイドのないダッシュボードを30個、上述の手法で問題なく製造した。ここで一連の実験を終結させた。

【0081】反応混合物の硬化時間は70秒、隆起時間は105秒であった。PUフォームのフリーフォーミングによる密度は76g/リットルであった。

実施例2

成分A：以下の各成分の混合物。すなわち、グリセロールおよび水を1：0.98の重量比で含有する開始剤分子混合物をアルコキシル化することにより製造される、ヒドロキシル価が30、末端酸化エチレン含有率が酸化プロピレン単位の重量に対して5.9重量%の、ブロックポリオキシプロピレン-オリオキシエチレン-ポリオール、47.50重量部、ヒドロキシル価が42の、グリセロール開始によるポリオキシエチレン(62.5重量%) - ポリオキシプロピレン(27.5重量%) - ポリオキシエチレン(10重量%) - ポリオール、1.50重量部、ヒドロキシル価が28の、グリセロール開始によるポリオキシプロピレン(86重量%) - ポリオキシエチレン(14重量%) - ポリオール、42.3重量部、ヒドロキシル価が394の、工業用純度のトリプロピレンテトラミンにより開始されるポリオキシプロピレン-ポリオール、1.00重量部、ヒドロキシル価が250の、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン開始によるポリオキシプロピレン-ポリオール、5.00重量部リシノール酸、0.5重量部、水、2.2重量部酸化防止剤としての立体障害アミン(Naugar(登録商標)445)、1.0重量部。

【0082】成分B：実施例1と同様。

【0083】成分AおよびBを重量比100:41、66で混合した以外は、実施例1と同様の方法で成形体を製造した。

【0084】3分後に再成形した成形体には、ひけ、ボイド共に認められなかった。

【0085】反応混合物の硬化時間は78秒、隆起時間は108秒であった。PUフォームのフリーフォーミングによる密度は66g/リットルであった。

実施例3

成分A：以下の各成分の混合物。すなわち、グリセロールおよび水を1:0.98の重量比で含有する開始剤分子混合物をアルコキシル化することにより製造される、ヒドロキシル価が30、末端酸化エチレン含有率が酸化プロピレン単位の重量に対して5.9重量%の、ブロックポリオキシプロピレンーオリオキシエチレンーポリオール、42.6重量部、ヒドロキシル価が35の、N、N-ジメチルジプロピレントリアミン開始によるポリオキシプロピレン（86.5重量%）ーポリオキシエチレン（13.5重量%）ーポリオール、43.95重量部、グラフト形成のために、グラフトベースとしてのポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオールと、スチレンおよびアクリロニトリルの重量比3:2の混合物をグリコール開始により、フリーラジカル、現場重合させて製造される、ヒドロキシル価が28の、ポリエーテルーポリオール、3.3重量部、ヒドロキシル価が525、カリウムイオン含有量470ppmのグリセロール開始によるポリオキシエチレンーポリオール、4.0重量%、ヒドロキシル価386の、工業用純度のテトラプロピレントラミンにより開始されるポリオキシプロピレンーポリオール、2.0重量部、リシノール酸、1.6重量部、水、2.0重量部ブラックペースト、0.15重量部、酸化防止剤としての立体障害アミン（Naugard（登録商標）445）、1.0重量部。

【0086】成分B：実施例1と同様。

【0087】成分AおよびBを重量比100:45で混合した以外は、実施例1と同様の方法でダッシュボードを製造した。

【0088】2.5分後に再成形した半硬質PUフォームのダッシュボードには、ひけ、ボイド共に認められなかった。

【0089】反応混合物の硬化時間は77秒、隆起時間は115秒であった。PUフォームのフリーフォーミングによる密度は79g/リットルであった。

実施例4

成分A：工業用純度のトリプロピレントラミンの使用による、1重量部のポリオキシプロピレンーポリオール開始を、ヒドロキシル価352の、1重量部のN、N-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン開始によるポリオキシプロピレンーポリオールに代替した以外は

実施例2と同様。

【0090】成分B：実施例1と同様。

【0091】成分AおよびBを重量比100:44で混合した以外は、実施例1と同様の方法で成形体を製造した。

【0092】3分後に再成形したPUフォームの成形体には、ひけ、ボイド共に認められなかった。

【0093】反応混合物の硬化時間は76秒、隆起時間は110秒であった。PUフォームのフリーフォーミングによる密度は76g/リットルであった。DIN75201、方法Bにより測定された曇り値は0.03mgであった。

比較例

成分A：以下の各成分の混合物。すなわち、蔗糖および水を含有する開始剤分子を使用して製造される、ヒドロキシル価400のポリオキシプロピレンーポリオール、82.4重量部、水、3.6重量部、シクロペンタン、10.9重量部、ジメチルアミノシクロヘキシルアミン、2.3重量部、およびシリコンを基礎とする気泡安定剤（Goldschmidt社製、Tegostab（登録商標）8409）、0.8重量部。

【0094】成分B：実施例1と同様。

【0095】成形体を製造するために、成分AおよびBを重量比100:147.14で混合し、得られた反応混合物を金属製金型に導入し、発泡および硬化させた。

【0096】3時間後に再成形した硬質PUフォーム成形体は脆く、工業的使用には不適當であった。

【0097】反応混合物のクリーム時間は14秒、硬化時間は54秒、隆起時間は72秒であった。PUフォームのフリーフォーミングによる密度は25.4g/リットルであった。

実施例5

成分A：以下の各成分の混合物。すなわち、ヒドロキシル価407の、N、N'-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン開始によるポリオキシプロピレンーポリオール、84.7重量部、水、3.6重量部、シクロペンタン、10.9重量部、シリコンを基礎とする気泡安定剤（Goldschmidt社製、Tegostab（登録商標）8409）、0.8重量部。

【0098】成分B：実施例1と同様。

【0099】成分AおよびBを、重量比100:151.16で混合した以外は、比較例と同様の方法で成形体を製造した。

【0100】脆さを有さない硬質PUフォームの工業的に好適な成形体を3分後に再成し、極めて微細な気泡を得た。

【0101】反応混合物のクリーム時間は8秒、硬化時間は23秒、隆起時間は37秒であった。PUフォームのフリーフォーミングによる密度は25.8g/リットルであった。

フロントページの続き

(72) 発明者 ハーラルト、ラルビツヒ
 ドイツ、67063、ルートヴィヒスハーフェ
 ン、ガルテンシュトラッセ、24

(72) 発明者 ロルフ、レブキュヒャー
 ドイツ、68165、マンハイム、コルピング
 シュトラッセ、11/12

(72) 発明者 ゲールハルト、レール
 ドイツ、67365、シュヴェーゲンハイム、
 ロトシュトラッセ、12